

0-773267

На правах рукописи

ЖЕЛОНКИНА ТАТЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Казань – 2008

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Куренков Валерий Федорович.

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
Мягченков Виталий Алексеевич

кандидат химических наук
Антонович Ольга Анатольевна

Ведущая организация Ярославский государственный
технический университет,
г. Ярославль

Защита диссертации состоится "24" декабря 2008 г. в 12³⁰ часов
на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский
государственный технологический университет» по адресу:

420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан "22" ноября 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000439016

Учёный секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Водорастворимые полимеры 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (Н-АМС) и N-винилпирролидона (ВП) обладают комплексом ценных свойств и находят широкое применение в различных отраслях науки, техники и в медицине. Полимеры ВП имеют высокую комплексообразующую способность, низкую токсичность и используются в качестве биологически активных веществ, сорбентов, флокулянтов и др. Полимеры Н-АМС и ее солей характеризуются высокой загущающей и смазывающей способностью, гидролитической устойчивостью, термостабильностью и применяются в качестве флокулянтов, стабилизаторов, антистатических и антикоррозионных агентов. Перспективными являются сополимеры Na-соли Н-АМС с ВП, которые совмещают и усиливают полезные свойства индивидуальных полимеров. При этом для различных назначений требуются сополимеры с различными молекулярными характеристиками. С целью получения сополимеров с варьируемыми характеристиками и свойствами актуальным является управление процессами синтеза сополимеров в различных средах.

Как показано при полимеризации слабых (работы Кабанова В.А., Топчиева Д.А.) и сильных непредельных электролитов (работы Куренкова В.Ф. и Мягченкова В.А.), а также N-винильных мономеров (работы Громова В.Ф., Кирша Ю.Э., Лаврова Н.А. и др.), природа реакционной среды значительно влияет на кинетические параметры полимеризации и характеристики образующихся полимеров. Это вызвано изменением реакционной способности мономеров вследствие сольватации, комплексообразования, ионизации и межмолекулярных взаимодействий в реакционной среде. В связи с этим совместная полимеризация ионогенных и N-винильных мономеров носит осложненный характер, что обуславливает актуальность изучения закономерностей осложненной сополимеризации Na-АМС с ВП в различных средах. Актуальным также является поиск возможных путей применения и изучение ранее не охарактеризованных свойств полученных сополимеров. Работа выполнена в соответствии с Программами развития приоритетных направлений науки в Республике Татарстан на 2001-2005 гг. [гранты 07-7.1-104/2003, 2004].

Целью работы является изучение основных закономерностей и специфических особенностей радикальной сополимеризации Na-АМС с ВП в водных, водно-солевых, водно-органических средах, с учетом состояния ионогенных групп мономера и полимера в различных средах, характера электростатических взаимодействий реагирующих частиц, комплексообразования между сомономерами и сольватации мономеров растворителем; определение возможности осуществления направленного синтеза сополимеров путем варьирования параметров реакционной среды, а также оценка свойств образующихся сополимеров.

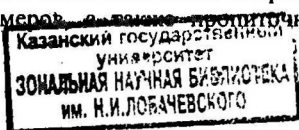
В соответствии с поставленной целью предстояло решить следующие задачи:

- выявить влияние ионной силы растворов на сополимеризацию в воде и в водно-солевых растворах;
- установить кинетические закономерности сополимеризации в органических (ДМСО, ДМФА) и водно-органических (ДМФА, метанол, этанол, изопропанол) средах различного состава;
- оценить устойчивость к фазовому разделению сополимеров в водно-солевых растворах;
- выявить возможность стабилизации суспензии каолина сополимерами в зависимости от их молекулярных характеристик и добавок низкомолекулярных солей;
- оценить термические, антистатические, адгезионные свойства сополимеров и их полимер-полимерных комплексов с промышленными сополимерами метакриловой кислоты и метилметакрилата, а также стирола с малеиновым ангидридом;
- оценить электретенные свойства пленочных покрытий из сополимеров Na-AMC с ВП на полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) подложке.

Научная новизна. Впервые установлены кинетические закономерности осложненных процессов радикальной сополимеризации Na-AMC с ВП в водных, водно-солевых и водно-органических средах с учетом состояния ионогенных групп мономеров и сополимеров в исследуемых средах, определяющих характер электростатических взаимодействий реагирующих частиц, а также комплексообразования и сольватации мономеров, влияющих на их реакционную способность. Установлена взаимосвязь кинетических параметров сополимеризации и характеристик образующихся сополимеров от условий проведения синтеза, что может быть использовано для целенаправленного получения сополимеров с различными характеристиками и свойствами.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

- установлена возможность получения сополимеров Na-AMC с ВП с различными характеристиками (молекулярной массой, химическим составом) и высоким выходом путем варьирования природы реакционной среды;
- показана высокая устойчивость сополимеров Na-AMC с ВП к фазовому разделению в водных растворах CaCl_2 , MgCl_2 и NaCl при 20-100°C;
- показано, что в области концентраций $(2,5-32) \cdot 10^{-3}$ мас.% сополимеры Na-AMC с ВП являются эффективными стабилизаторами суспензий каолина;
- установлена высокая термостойкость полученных сополимеров и их комплексов с промышленными сополимерами МАК с ММА и Ст с МА, что определяет возможность их применения при высоких температурах;
- выявлена возможность использования сополимеров Na-AMC с ВП и ППК на их основе в качестве адгезионных и антистатических покрытий на подложках различных промышленных полимеров, а также пропиточных составов для бумаги;



- установлено, что пленочные покрытия Na-АМС с ВП на ПЭТФ подложке подвергаются поляризации в поле коронного разряда и сохраняют стабильные электретыные свойства до 60 часов.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса физико-химических и физических методов исследования: дилатометрии, вискозиметрии, кондуктометрии, потенциометрии, дифференциально-термического, термогравиметрического и термомеханического анализа, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Автор защищает: результаты исследований по синтезу сополимеров Na-АМС с ВП в водных, водно-солевых, водно-органических средах, свойствам и применению водорастворимых сополимеров Na-АМС с ВП.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: Научных конференциях студентов и аспирантов ЧГУ (Чебоксары, 2003, 2004); Научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2004); Межвузовской научно-технической конференции «Пластмассы со специальными свойствами» (Санкт-Петербург, 2004); XI Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2005); Четвертой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2008); III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, 2008). Результаты работы в 2007 году отмечены грандом Президента РФ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 статей (в том числе 10 статей по требованию ВАК, 3 статьи в сборниках научных трудов) и 7 тезисов докладов.

Личный вклад автора Основная часть эксперимента, обработка полученных данных и их обсуждение выполнены лично автором или при его непосредственном участии.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 118 наименований и списка публикаций автора. Диссертация изложена на 161 странице машинописного текста, включает 27 таблиц и 52 рисунка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сополимеризацию Na-АМС (M_1) с ВП (M_2) проводили в 10-30%-ных растворах мономеров в воде, водно-солевых, органических (ДМСО, ДМФА) и водно-органических (ДМФА, метанол, этанол, изопропанол) средах при pH 9 и 30-70°C с использованием инициаторов: пероксосульфата калия (ПК) и аммония (ПА) и динитрила азобисизомаслянной кислоты (ДАК).

Поддержание pH 9 обеспечивало эффективность инициирования и постоянство ее скорости при изменении ионной силы раствора (μ), а также исключало возможность гидролиза Na-АМС и ВП. В отсутствии инициаторов спонтанного образования сополимеров не наблюдалось. Во всех средах реакция протекала в гомогенных условиях, за исключением сополимеризации в ДМФА и водно-изопропанольной смеси (1:1 по объему).

Сополимеризация 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном в водно-солевых растворах

Одним из факторов эффективного воздействия на сополимеризацию ионогенного мономера является μ . Влияние μ на сополимеризацию Na-АМС с ВП изучали при различных концентрациях Na-АМС и добавок NaCl. При этом учитывали, что μ не влияет на полимеризацию ВП. Реакцию проводили при $[M_1+M_2]=20\%$, с использованием ПК при 60°C . Кинетика сополимеризации изучена dilatометрическим методом.

При сополимеризации Na-АМС с ВП в воде и в 1М NaCl зависимости начальной скорости v_0 и характеристической вязкости $[\eta]$ от содержания M_1 в мономерной смеси изменяются симбатно и экстремально с максимумом при $M_1/M_2=1$ (рис.1). Это обусловлено донорно-акцепторным взаимодействием между Na-АМС и ВП, что подтверждается данными ИК-Фурье-спектроскопии и вискозиметрии. На дифференциальном ИК-спектре при вычитании из спектра раствора Na-

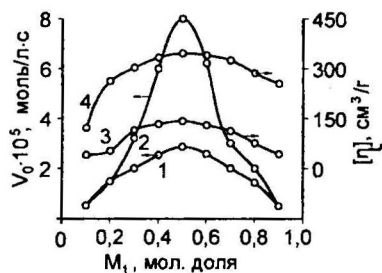


Рис.1. Зависимость v_0 (1, 2) и $[\eta]$ (3, 4) сополимеров Na-АМС с ВП в воде (1, 4) и в 1М NaCl (2, 3) от содержания Na-АМС в мономерной смеси M_1 .

АМС в ВП (мольное соотношение 1:9) спектра чистого ВП наблюдалось смещение характеристических полос поглощения пирролидинового кольца ($\nu_{C=O}$ 1705cm^{-1} в низкочастотную область и сужение и сдвиг полосы 1630cm^{-1} в высокочастотную область). Концентрационная зависимость приведенной вязкости (η_{sp}/c_m , c_m — концентрация смеси мономеров) от M_1 является экстремальной с максимумом при $M_1/M_2=1$, что соответствует наибольшей концентрации связанных в комплексе мономеров, в котором Na-АМС является акцептором, а ВП — донором электронов. При переходе от воды к 1М NaCl значения v_0 увеличиваются, а $[\eta]$ уменьшаются. Выход возрастает с увеличением Na-АМС в мономерной смеси и при переходе от воды к 1М NaCl.

Приведенные на рис.2 кривые состава сополимера в воде и в 1М NaCl имеют S-образный вид с точкой азеотропа. По данным рис.2 были определены эффективные относительные активности мономеров $r_1=k_{11}/k_{12}$ (для Na-АМС) и $r_2=k_{22}/k_{21}$ (для ВП): $r_1=0,05\pm 0,06$ и $r_2=0,49\pm 0,04$ (в воде); $r_1=0,08\pm 0,05$ и

$r_2=0,36\pm0,26$ (в 1М NaCl). Значения $r_2>r_1$, что свидетельствует о большей реакционной способности ВП по сравнению с Na-АМС. Сравнение кривых при $M_1=\text{const}$ показывает обогащение сополимера звеньями Na-АМС при замене воды на 1М NaCl (переход от кр.1 к кр.2). Это следствие увеличения r_1 и уменьшения r_2 . Следует отметить, что непостоянство μ по причине изменения концентрации Na-АМС в исходной смеси и в ходе сополимеризации, а также при добавлении NaCl обуславливает неизоционность условий синтеза и

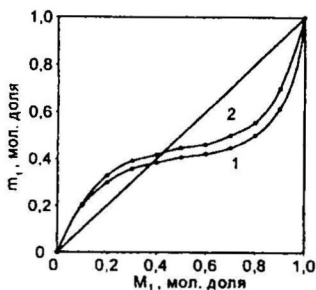
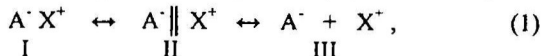


Рис.2. Зависимость содержания звеньев Na-АМС в сополимере m_1 (конверсия $x<3\%$) от содержания Na-АМС в исходной мономерной смеси M_1 при сополимеризации в воде (1) и в 1М NaCl (2).

непостоянство «констант» скоростей k_p и k_o и «констант» сополимеризации r_1 и r_2 . Поэтому сополимеризация с участием ионогенного мономера не может быть описана классическими уравнениями с фиксированными r_1 и r_2 .

Для объяснения влияния μ на сополимеризацию рассмотрим ионизационное равновесие ионогенных групп мономера и макрорадикалов в растворе:



где A^- - анион мономера или макрорадикала; X^+ - катион; I, II, III - соответственно контактные, разделенные растворителем ионные пары и свободные ионы. В водных растворах Na-АМС и его звенья в сополимере полностью ионизованы. С увеличением μ равновесие (1) смещается влево, что ослабляет внутри- и межмолекулярные электростатические взаимодействия в системе и изменяет конформацию макромолекул. Это способствует сближению одноименно заряженных частиц в актах роста (взаимодействие Na-АМС со «своим» макрорадикалом) и обрыва цепей (взаимодействие макрорадикалов с концевым звеном Na-АМС), что увеличивает элементарные константы роста k_p (т.е. k_{11}) и обрыва цепей k_o . Повышение k_{11} увеличивало v_0 и содержание звеньев m_1 в сополимере.

При сополимеризации в воде и в 1М NaCl отмечено увеличение v_0 с увеличением концентрации Na-АМС, ВП и ПК. Установлено эмпирическое уравнение скорости сополимеризации в воде:

$$v=k_c[Na-AMC]^{1,1}[ВП]^{0,8}[ПК]^{0,4}, \quad (2)$$

где k_c - константа скорости сополимеризации. $k_c=(k_p/k_o)^{1/2}(2fk_{расп})^{1/2}$, где k_p , k_o , $k_{расп}$ - соответственно константы роста, обрыва и распада инициатора, f - эффективность иницирования.

Концентрационный эффект при сополимеризации

Концентрационный эффект обусловлен особенностями сополимеризации ионогенных мономеров и является необычным с позиции классической теории. Сущность данного эффекта заключается в зависимости состава сополимера от суммарной концентрации сомономеров для фиксированного состава мономерной смеси и конверсии. Сополимеризацию Na-AMC с ВП проводили в 10-30%-ных водных растворах и постоянстве остальных условий. Увеличение суммарной концентрации мономеров увеличивало v_0 , $[\eta]$ и выход сополимеров. При этом зависимости $v_0=f[M_1]$ и $[\eta]=f[M_1]$ являются экстремальными с максимумом при $M_1/M_2=1$.

Изменение мгновенного состава сополимеров ($x < 3\%$) от состава мономерной смеси при $[M_1+M_2]=10, 25, 30\%$ показано на рис.3. Характер зависимостей соответствует эффективным значениям r_1 и r_2 , приведенным в табл.1. Во всех случаях $r_2 > r_1$, что свидетельствует о большей реакционной способности ВП. Оба типа макрорадикалов быстрее реагируют с «чужим» мономером, чем со «своим», что приводит к эффекту чередования звеньев в цепи ($r_1 \cdot r_2 < 1$). Из рис.3. видно, что с увеличением суммарной концентрации сомономеров (переход от кр.1 к кр.3) увеличивается содержание m_1 в сополимере. С увеличением суммарной концентрации сомономеров

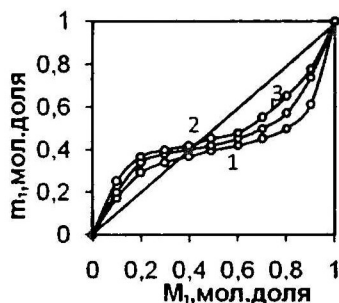


Рис.3. Зависимость содержания звеньев Na-AMC в сополимере m_1 (конверсия $x < 3\%$) от содержания Na-AMC в исходной мономерной смеси M_1 , $[M_1+M_2]$ (%): 10 - (1), 25- (2), 30- (3).

увеличивается μ , а ионизационное равновесие (1) смещается влево, что уменьшает электростатические отталкивания одноименно заряженных частиц в актах роста и обрыва цепей. Очевидно, преобладающее увеличение k_p (т.е. k_{11}) по сравнению с k_o , что подтверждается увеличением $[\eta]$, и является причиной роста v_0 и обогащения сополимеров ионогенными звеньями.

Таблица. 1. Значения относительных активностей мономеров

$[M_1+M_2]$, %	r_1 (Na-AMC)	r_2 (ВП)	$r_1 \cdot r_2$
10	$0,01 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,05$	0,01
25	$0,11 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,10$	0,05
30	$0,17 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,08$	0,06

С повышением температуры v_0 увеличивается, $[\eta]$ уменьшается, а состав сополимера не изменяется. На значениях v_0 сказывается также изменение с температурой степени ионизации ионогенных групп, характера электростатических взаимодействий и конформационного состояния макрорадикалов при сополимеризации. Найдена эффективная суммарная

энергия активации процесса $E_{\text{сум}} = 44,0$ кДж/моль. Невысокая величина $E_{\text{сум}}$ является характерной для полимеризации комплексно-связанных мономеров.

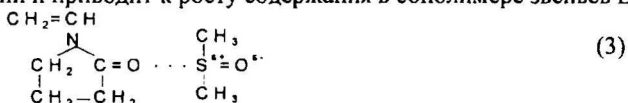
Отмечено, что при увеличении конверсии состав сополимера не изменяется. Это обусловлено сохранением постоянства состава мономерной смеси около макрорадикалов в ходе процесса в результате гидрофобных взаимодействий. Гидрофобный характер основной цепи полимера приводит к образованию в водных растворах ассоциатов типа мицелл, гидрофильные группировки которых расположены снаружи, а гидрофобные – внутри. Из-за электростатических отталкиваний с полианионами проникновение внутрь мицелл мономера Na-AMC с заряженными громоздкими заместителями $[-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-SO_3^- Na^+]$ затруднено по сравнению с ВП. Поэтому концентрация ВП у макрорадикалов будет более высокой по сравнению с его средней концентрацией в растворе.

Также можно отметить, что с увеличением продолжительности процесса молекулярная масса (ММ) сополимеров увеличивается. Это связано с увеличением вязкости реакционной смеси, что снижает скорость диффузии макрорадикалов и значения k_0 .

Сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном в органических и водно-органических растворах

Сополимеризацию Na-AMC с ВП проводили в 10 и 15%-ных растворах в воде и ДМСО при 50°C , с использованием ПК. Во всех средах отмечен экстремальный характер зависимости $v_0 = f(M_1)$ и $[\eta] = f(M_1)$. При $M_1 = \text{const}$ значения v_0 увеличиваются при переходе от воды к ДМСО, что связано с увеличением k_p в результате уменьшения электростатических взаимодействий в системе с уменьшением ионизирующей способности среды. Значения $[\eta]$ в воде и ДМСО близки по величине вследствие отсутствия передачи цепи на молекулы ДМСО. Выход сополимеров увеличивается с увеличением содержания M_1 в мономерной смеси и при замене воды на ДМСО.

При переходе от воды к ДМСО в широкой области составов исходной мономерной смеси снижается содержание звеньев Na-AMC в сополимере. Очевидно, молекулы ДМСО конкурируют с Na-AMC в реакции комплексообразования с ВП по схеме (3), что увеличивает активность ВП при сополимеризации и приводит к росту содержания в сополимере звеньев ВП.



Рассчитанные методом Майо-Льюиса значения r_1 и r_2 в ДМСО равны: $r_1 = 0,11 \pm 0,07$ и $r_2 = 0,44 \pm 0,36$, $r_1 \cdot r_2 = 0,05$. Приведенные значения свидетельствуют об образовании регулярных по составу сополимеров вследствие комплексообразования между мономерами.

При сополимеризации Na-AMC с ВП в ДМСО установлено эмпирическое уравнение общей скорости:

$$v = k_c [\text{Na-AMC}]^{1,0} [\text{ВП}]^{0,5} [\text{ПК}]^{1,0}, \quad (4)$$

Сопоставление уравнений (2) и (4) свидетельствует о небольшом изменении порядков реакции по сомономерам и существенном изменении порядка реакции по инициатору. Порядок близкий к 0,5 в уравнении (2) свидетельствует о бимолекулярном обрыве кинетических цепей, а единичный порядок по инициатору в уравнении (4) – о мономолекулярном обрыве по причине частичной микрогетерогенности процесса в концентрированных растворах в ДМСО.

Сополимеризацию мономеров проводили также в 20%-ных растворах в воде, смеси вода:ДМФА (1:1) и в ДМФА. Во всех средах реакцию инициировали ПА, а в ДМФА также ДАК. Реакция в ДМФА осуществлялась в гетерофазных условиях.

На рис.4. приведена зависимость v_0 и $[\eta]$ от состава мономерной смеси. При $M_1 = \text{const}$ значения v_0 и $[\eta]$ увеличиваются в ряду: ДМФА < вода:ДМФА (1:1) < вода, что связано с увеличением протондонорных свойств среды. Это обусловлено повышением сольватации сомономеров за счет образования Н-связи между группами С=О мономеров и растворителя, что увеличивает полярность винильной группы мономеров и их активность при сополимеризации.

Кривые мгновенного состава сополимера при сополимеризации в исследуемых средах приведены на рис.5. Данные зависимости имеют S-образный характер с наличием азеотропной точки. По данным рис.5. методами Майо-Льюиса, Келена-Тьюдоша и Файнемана-Росса определяли r_1 и r_2 , значения которых хорошо согласуются между собой и равны: $r_1 = 0,02 \pm 0,01$ и $r_2 = 0,29 \pm 0,08$, $r_1 \cdot r_2 = 0,06$ (в среде вода:ДМФА=1:1) и $r_1 = 0,09 \pm 0,01$ и $r_2 = 0,22 \pm 0,04$, $r_1 \cdot r_2 = 0,02$ (в ДМФА). В данных средах образовывались чередующиеся сополимеры, при этом активность ВП выше по сравнению с Na-АМС.

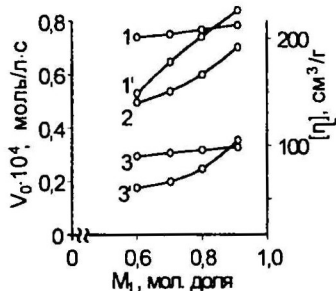


Рис.4. Зависимость v_0 (1-3) и $[\eta]$ (1'-3') от содержания Na-АМС в мономерной смеси. Среда: 1-1' - вода, 2 - вода:ДМФА (1:1), 3-3' - ДМФА.

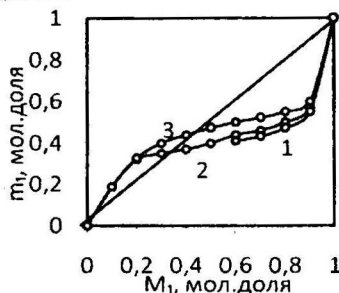


Рис.5. Зависимость содержания звеньев Na-АМС в сополимере m_1 (конверсия $x < 3\%$) от содержания Na-АМС в исходной мономерной смеси M_1 при сополимеризации в воде (1), смеси вода:ДМФА=1:1 (2) и ДМФА (3) в присутствии ПА.

Из рис.5 видно, что при $M_1 = \text{const}$ содержание звеньев Na-AMC в сополимере повышается в ряду: вода < вода:ДМФА(1:1) < ДМФА (переход от кр.1 к кр.3). Это объясняется снижением электростатических эффектов отталкивания вследствие снижения полярности среды.

Влияние природы и концентрации инициатора оценивали при сополимеризации в ДМФА в присутствии ПА ($[PA] = 7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и ДАК ($[DAK] = 3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Отмечено, что с увеличением концентрации инициатора (переход от ПА к ДАК) сополимер обогащается звеньями ВП. Значения r_1 и r_2 равны $r_1 = 0,09 \pm 0,01$ и $r_2 = 0,22 \pm 0,04$ (при использовании ПА) и $r_1 = 0,04 \pm 0,01$ и $r_2 = 0,70 \pm 0,05$ (при использовании ДАК). Большое различие в концентрации инициаторов приводит к разным значениям ММ образующихся сополимеров, это влияет на избирательную сольватацию макрорадикалов мономерами и изменяет состав образующихся сополимеров.

Сополимеризация в водно-спиртовых средах

Сополимеризацию Na-AMC с ВП проводили в 20%-ных смесях вода:метанол (70:30, 50:50, 30:70, 10:90), вода:этанол (70:30, 50:50, 30:70) и вода:изопропанол (75:25, 50:50) с использованием ПК при pH 9 и 60°C. В смеси вода:изопропанол (50:50) реакция протекала в гетерогенных условиях.

Во всех средах установлена экстремальная зависимость $v_0 = f(M_1)$ и $[\eta] = f(M_1)$ с максимумом при эквимолекулярном соотношении мономеров.

Из рис.5. видно, что значения v_0 и $[\eta]$ возрастают с увеличением содержания воды в составе водно-метанольной смеси. Наблюдаемое увеличение v_0 связано с повышением реакционной способности мономеров вследствие усиления комплексообразования мономеров с растворителем за счет Н-связей. Отмеченное увеличение $[\eta]$ является следствием повышения ММ сополимеров по причине ослабления влияния передачи цепи на молекулы спирта. Аналогичные зависимости наблюдались при сополимеризации мономеров в других водно-спиртовых

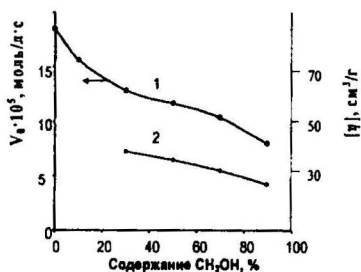


Рис.5. Зависимость v_0 (1) и $[\eta]$ (2) от содержания метанола в водно-метанольной смеси при $M_1/M_2 = 50:50$.

средах. Выход сополимеров увеличивается при увеличении содержания Na-AMC в мономерной смеси и при переходе от смешанного растворителя к воде.

Во всех средах при увеличении содержания воды в составе водно-спиртовой смеси отмечено уменьшение содержания звеньев Na-AMC в сополимере. Очевидно, уменьшение активности Na-AMC в результате усиления электростатических взаимодействий с увеличением полярности среды

превалирует над увеличением его активности в результате сольватации растворителем.

Обобщенные результаты изучения сополимеризации Na-АМС с ВП в водно-спиртовых растворах при варьировании природы спирта показаны в табл.2.

Таблица.2. Параметры сополимеризации Na-АМС с ВП в водно-спиртовых средах (50 об.%)

Растворитель	M_1/M_2	$\eta_{\text{ул}}/с$ смеси мономеров, $см^3/г$	$\nu_0 \cdot 10^5$, моль/л·с	r_1 (Na-АМС)	r_2 (ВП)	Выход, %
Вода-метанол	3:7	9,8	12,7	0,18	0,20	63
	5:5	21,1				
	7:3	16,5				
Вода-этанол	3:7	12,0	8,7	0,10	0,14	37
	5:5	29,9				
	7:3	22,7				
Вода-изопропанол	3:7	47,0	4,3	0,19	0,08	23
	5:5	77,8				
	7:3	64,6				

Из табл.2. видно, что значения ν_0 и выхода сополимеров возрастают в ряду: изопропанол < этанол < метанол. Увеличение ν_0 обусловлено увеличением значений r_2 , а также уменьшением вязкости исходной мономерной смеси в обратной последовательности, которая повышала скорость диффузии реагентов.

Свойства сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном

Фазовое разделение в водных растворах сополимеров

Водорастворимые сополимеры часто применяются в растворах с солевыми добавками, которые могут влиять на устойчивость макромолекул в растворе. Поэтому важна информация о влиянии солей на устойчивость к фазовому разделению (ФР) сополимеров Na-АМС с ВП.

Закономерности ФР водных растворов Na-АМС с ВП были изучены при 20-100°C в присутствии NaCl, MgCl₂, CaCl₂ и FeSO₄ и сопоставлены с данными для сополимеров акриламида (АА) с натриевой солью акриловой кислоты (Na-АК). Установлено, что сополимеры Na-АМС с ВП с $[\eta]$ от 71 до 350 см³/г и содержанием звеньев Na-АМС от 31,4 до 89,0 мол.% в интервале концентраций (c_n) 0,2-0,5% полностью растворимы до 100°C при концентрациях NaCl (3-10%), CaCl₂ и MgCl₂ (0,25-3%) и только в присутствии FeSO₄ (0,25-3%) сополимеры не растворимы. Увеличение ММ сополимера при концентрации ($c_n=0,2\%$) не приводило к ФР. В аналогичных условиях для сополимеров АА с Na-АК наблюдается ФР при всех концентрациях приведенных солей по причине уменьшения растворимости сополимеров АА с Na-АК вследствие

специфического связывания катионов полианионами, которое разрушало гидратные оболочки макромолекул и способствовало образованию внутри- и межмолекулярных солевых связей.

Меньшая устойчивость к ФР слабых (АА с Na-АК) по сравнению с сильными (Na-АМС с ВП) полиэлектролитами объясняется различием в геометрии заместителей у ионогенных звеньев сополимеров: $[-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-SO_3Na]$ – у Na-АМС с ВП и $[C(O)-ONa]$ – у АА с Na-АК. Большие заместители более подвижны и принимают большее число конформаций в пространстве, что уменьшает плотность зарядов вдоль цепи. Это способствует меньшей степени связывания катионов полианионами сополимеров Na-АМС с ВП и большей их стабильности к ФР. Вторая причина заключается в различии в степени связывания двухзарядных катионов полианионами (оно малохарактерно для сильных полиэлектролитов Na-АМС с ВП и существенно для слабых полиэлектролитов АА с Na-АК). Поэтому связывание катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} облегчено для АА с Na-АК по сравнению с Na-АМС с ВП и вызывает большую устойчивость последних к ФР.

Стабилизация суспензии каолина

Стабилизирующие свойства сополимеров Na-АМС с ВП изучали на суспензиях каолина, которые используются в качестве модельных дисперсных систем для оценки флокулирующей способности водорастворимых полимеров. Концентрация дисперсной фазы $c_d = 5$ мас.%. Установлено, что в интервале концентраций $c_n (2-32) \cdot 10^{-3}$ мас.% сополимеры являются эффективными стабилизаторами суспензий каолина. Флокулирующий эффект (D) снижается с увеличением c_n и $[\eta]$ сополимеров. При высоких c_n повышается степень заполнения сополимером поверхности частиц каолина, а с увеличением ММ возрастает вероятность многоточечной адсорбции на частице сегментов макромолекул. Образующиеся поверхностные слои создают стерические затруднения агрегации частиц и способствуют устойчивости суспензии.

D также снижается с уменьшением содержания звеньев Na-АМС в сополимере, по причине уменьшения эффективных размеров макромолекулярных клубков сополимера $(r^2)^{1/2}$, в результате ослабления электростатических отталкиваний между одноименными зарядами вдоль цепи. Это снижает вероятность образования полимерных мостиков между частицами каолина и повышает седиментационную устойчивость суспензии.

D возрастает при увеличении μ раствора, создаваемой добавками NaCl и $CaCl_2$, вследствие уменьшения электростатических отталкиваний между полианионами сополимера и поверхностью каолина (ζ -потенциал – 4,2мВ), что превалировало над снижением D в результате уменьшения $(r^2)^{1/2}$. Отмечено, что при $\mu = \text{const}$ добавка $CaCl_2$ обеспечивала меньшие значения D по сравнению с NaCl, что объясняется большей степенью связывания полисульфонат-анионами противоионов Ca^{2+} по сравнению с ионами Na^+ .

Термические свойства сополимеров

С целью определения термостабильности полученных сополимеров методами дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и термомеханического (ТМА) анализов были изучены термические свойства сополимеров Na-АМС с ВП различного состава и гомополимеров – поли-N-винилпирролидона (ПВП) и поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (Na-ПАМС) в интервале 20-600°C. Показано, что деструкция сополимеров и ПВП протекает в две стадии, а Na-ПАМС – в три. На первой стадии происходит удаление влаги, летучих примесей и частичная термическая и термоокислительная деструкция. На второй – распад основных цепей макромолекул. Из табл.3 видно, что все (со)полимеры обладают высокой термостабильностью, которая в области низких температур выше у сополимеров с составом близким к эквимолекулярному, что обусловлено донорно-акцепторным взаимодействием звеньев Na-АМС с ВП в макромолекулах, однако в области высоких температур данная зависимость термостабильности утрачивается.

Таблица. 3. Температурные характеристики (со)полимеров

(Со)-полимер	Сод-ие звеньев Na-АМС, мол.%	[η], см ³ /г	Обл. деструкции	T, °C	Δm , %	T ₁₀ , °C	T ₅₀ , °C	T _{разм.} , °C
				ДТА		ТГ		ТМА
Na-ПАМС	100	180	1	40–307	26	110	320	55
			2	307–500	70			
			3	500–600	100			
Na-АМС с ВП	52,8	230	1	50–322	18	125	340	57
			2	322–600	100			
	44,1	120	1	40–295	25	125	310	61
			2	295–600	100			
	21,4	172	1	50–307	19	115	318	60
			2	307–500	100			
	8,9	37	1	50–307	15	115	360	–
			2	307–600	100			
ПВП	-	30	1	40–350	21	115	400	57
			2	350–560	100			

Антистатические и адгезионные свойства сополимеров и их комплексов с сополимерами метакриловой кислоты с метилметакрилатом и стирола с малеиновым ангидридом

Были оценены антистатические и адгезионные свойства покрытий, полученных из 10%-ных водно-ДМФА растворов сополимеров на подложках из полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида (ПВХ), ПЭТФ и поликарбоната. Отмечено, что наибольшей адгезией равной 1 баллу обладают сополимеры к ПЭТФ и поликарбонату. Величина удельного поверхностного

сопротивления ρ_s для сополимерных покрытий на 3-7 порядков ниже по сравнению с ρ_s полимерных подложек, что позволяет их рекомендовать для дестатизации поверхности из различных полимерных материалов.

На основе сополимеров Na-АМС с ВП различного состава были получены полимер-полимерные комплексы (ППК) с промышленными сополимерами метакриловой кислоты (МАК) с метилметакрилатом (ММА) и стирола (Ст) с малеиновым ангидридом (МА) смешением эквимольных объемов 10%-ных водно-спиртовых растворов Na-АМС с ВП и 2,5 %-ных водных растворов Ст с МА или 10%-ных ДМФА растворов МАК с ММА. ППК образованы Н-связью между группами С=О и -N-H сополимера Na-АМС с ВП с функциональными группами промышленных сополимеров, что подтверждено данными ИК-спектроскопии. Полученные ППК обладают отличными антистатическими свойствами ($\rho_v \approx 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и $\rho_s \approx 10^8 \text{ Ом}$), и их можно рекомендовать в качестве антистатических добавок. Адгезионные свойства ППК оценены к различным подложкам из полимерных материалов. Наилучшей адгезией (1балл) обладают ППК между Na-АМС с ВП и МАК с ММА к ПВХ, триацетатцеллюлозе (ТАЦ) и силикатному стеклу, а ППК между Na-АМС с ВП и Ст с МА – к силикатному стеклу, что позволяет их рекомендовать в качестве адгезионно-активных добавок к различным полимерам. Также проведена оценка прочностных свойств ППК. Для этого ППК наносили на бумажную основу и определяли разрушающее напряжение σ_p . Полученные данные свидетельствуют об увеличении прочностных свойств покрытий из ППК по сравнению с чистой бумагой, что позволяет их использовать в качестве пропиточных составов для бумаги.

Электретные свойства сополимеров

Определены электретные свойства полимерных систем, образованных покрытиями из сополимеров Na-АМС с ВП различного состава и ПЭТФ подложки толщиной 25, 65 и 100 мк при напряжении поляризации 25 кВ и времени поляризации 60 сек. Все исследованные в работе полимер-полимерные образцы подвергаются поляризации в поле коронного разряда, а стабильность электретного эффекта зависит от химической природы полимерного покрытия и матрицы и находится в пределах 6-60 часов при величине электретной разности потенциалов (U_s) в фазе стабилизации от 100 до 600 В. Наблюдаемый электретный эффект объясняется как возможными взаимодействиями функциональных групп матрицы и покрытия в межфазном слое, так и ориентационными явлениями (ориентация полярных групп, ассоциатов и ионов), которые возникают при наложении поля коронного разряда на полимер-полимерные системы.

ВЫВОДЫ

1. На основании систематических исследований установлены кинетические закономерности и механизм гомогенной радикальной сополимеризации Na-

АМС с ВП в воде, водно-солевых, органических (ДМСО, ДМФА) и водно-органических (ДМФА, метанол, этанол, изопропанол) средах. Показано, что изменение ионизирующей способности среды, ионной силы раствора, природы и полярности растворителя влияет на комплексообразование и электростатические взаимодействия в исследуемой системе и обуславливает отличие ее от классических систем. Показана возможность проведения направленного синтеза и получения сополимеров с регулируемыми характеристиками путем изменения параметров реакционной среды.

2. Показано, что при сополимеризации Na-АМС (M_1) с ВП (M_2) в водных растворах с увеличением μ (при изменении суммарной концентрации смеси $[M_1+M_2]$, добавлении 1М NaCl и увеличении M_1 в исходной смеси) возрастает v_0 , выход, и содержание Na-АМС в сополимере вследствие увеличения r_1 и уменьшения r_2 . Установлена экстремальная зависимость v_0 и $[\eta]$ (максимум $M_1:M_2=1:1$) от содержания Na-АМС в исходной смеси (в воде и 1М NaCl) в результате образования донорно-акцепторного комплекса между сомономерами. ММ сополимеров возрастает при увеличении конверсии и концентрации мономерной смеси и уменьшается при добавлении NaCl. Состав сополимера не зависит от конверсии (вследствие проявления гидрофобного эффекта) и при изменении температуры.

3. Установлено, что при сополимеризации Na-АМС с ВП в смеси вода:ДМФА (1:1), ДМФА и ДМСО выход возрастает с увеличением Na-АМС в мономерной смеси.

При переходе от воды к ДМСО v_0 увеличивается и экстремально изменяется в зависимости от соотношения $[M_1]:[M_2]$ (максимум при эквимолярном соотношении). Содержание ионогенных звеньев m_1 в сополимере и r_1 уменьшаются, а v_0 увеличивается при замене воды на ДМСО вследствие увеличения k_{11} . Значения $[\eta]$ изменяются симбатно увеличению v_0 (экстремально) и возрастают с увеличением конверсии и с уменьшением концентрации инициатора.

При добавлении ДМФА к воде v_0 , $[\eta]$, содержание звеньев m_2 в сополимере и значения r_2 уменьшаются в ряду: вода>вода:ДМФА(1:1)>ДМФА. В ДМФА v_0 возрастает с увеличением концентрации M_1 , M_2 и ДАК и экстремально изменяется как и $[\eta]$ с изменением отношения $[M_1]:[M_2]$. С увеличением конверсии ММ и содержание звеньев m_1 в сополимере повышаются.

4. При сополимеризации в водно-спиртовых средах показано увеличение значений v_0 и выхода в последовательности изопропанол<этанол<метанол, что обусловлено увеличением значений r_2 и уменьшением в указанном ряду вязкости исходной мономерной смеси.

5. Установлено, что сополимеры Na-АМС с ВП характеризуются большей устойчивостью к фазовому разделению в присутствии NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ в интервале 20-100 $^{\circ}C$ по сравнению с сополимерами АА с Na-АК, обладают высокой термостабильностью и являются эффективными стабилизаторами суспензий каолина.

6. Показана возможность применения сополимеров в качестве электретов, антистатических и адгезионно-активных покрытий к различным полимерным подложкам и компонентов пропиточных составов для бумаги.

Публикации в изданиях рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатской диссертации:

1. Куренков, В.Ф. Термические свойства сополимеров натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N-винилпирролидоном / В.Ф. Куренков, Т.А. Желонкина, С.С. Галибеев, Ф.И. Лобанов // Журн. прикл. хим. – 2004. – Т.77. – Вып.7. С.1179-1182.
2. Куренков, В.Ф. Сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном в воде и диметилсульфоксиде / В.Ф. Куренков, Т.А. Желонкина // Журн. прикл. хим. – 2004. – Т.77. – Вып.2. – С.310-315.
3. Куренков, В.Ф. Концентрационный эффект при сополимеризации Na-соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N-винилпирролидоном в водных растворах / В.Ф. Куренков, Т.А. Желонкина, В.И. Коваленко // Журн. прикл. хим. – 2005. – Т.78. – Вып.2. – С.301-305.
4. Куренков, В.Ф. Сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном в водно-диметилформамидных растворах / В.Ф. Куренков, Т.А. Желонкина, М.А. Нефедова, Ф.И. Лобанов // Журн. прикл. хим. – 2005. – Т.78. – Вып.7. – С.1191-1196.
5. Куренков, В.Ф. Сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном в водно-этанольных растворах / В.Ф. Куренков, Т.А. Желонкина, А.Н. Мещерякова, Ф.И. Лобанов // Журн. прикл. хим. – 2005. – Т.78. – Вып.10. – С.1697-1702.
6. Шевцова, С.А. Коронозлектреты на основе сополимеров N-винилпирролидона с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия / С.А. Шевцова, Т.А. Желонкина, М.Ф. Галиханов, В.Ф. Куренков // Пластические массы. – 2006. – №1. С.13-15.
7. Куренков, В.Ф. Стабилизация суспензии каолина сополимерами натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N-винилпирролидоном / В.Ф. Куренков, И.Н. Надеждин, Т.А. Желонкина, Х.-Г. Хартан, Ф.И. Лобанов // Журн. прикл. хим. – 2006. – Т.79. – Вып.1. – С.144-147.
8. Куренков, В.Ф. Сополимеризация натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N-винилпирролидоном в водно-метанольных растворах / В.Ф. Куренков, Т.А. Желонкина, С.В. Верхоглядова, Ф.И. Лобанов // Хим. технол. – 2006. – №3. – С.23-27.
9. Куренков, В.Ф. Сополимеризация натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N-винилпирролидоном в водно-изопропанольных растворах / В.Ф. Куренков, Т.А. Желонкина, Г.Р. Хасанова, Х.-Г. Хартан, Ф.И. Лобанов // Хим.технол. – 2006. – №8. – С.9-14.

10. Куренков, В.Ф. Эффект ионной силы при сополимеризации натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N-винилпирролидоном в водных растворах / В.Ф. Куренков, С.В. Верховглядова, Т.А. Желонкина, Ф.И. Лобанов // Хим. технол. – 2008. - №10. – С.505-509.

Научные статьи в сборниках и материалах конференций:

11. Шевцова, С.А. Антистатические и адгезионные свойства сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном / С.А. Шевцова, Т.А. Борханова, Т.А. Желонкина, В.Ф. Куренков // Сборник Кирпич. чтения. Казань, КГТУ, 2003. – С.308-311.
12. Куренков, В.Ф. Полимер-полимерные комплексы на основе сополимеров N-винилпирролидона с натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты / В.Ф. Куренков, С.А. Шевцова, Т.А. Желонкина, И.В. Кожевникова // Бутлер. сообщен. – 2005. – Т.6. - №1. – С.60-62.
13. Куренков, В.Ф. Устойчивость к фазовому разделению сополимеров N-винилпирролидона с натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водно-солевых растворах / В.Ф. Куренков, Т.А. Желонкина, И.Н. Надеждин, Ф.И. Лобанов // Бутлер. сообщен. – 2005. – Т.6. - №2. – С.33-36.
14. Желонкина, Т.А. Радикальная сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном в воде и диметилсульфоксиде // Т.А. Желонкина, В.Ф. Куренков // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез.докл. – Казань. – 2003. – С.144.
15. Желонкина, Т.А. Влияние растворителей на сополимеризацию 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном / Т.А. Желонкина, В.Ф. Куренков // Материалы Юбилейной научно-методической конференции «3 Кирпичниковские чтения». – Казань. – 2003. – С.300.
16. Желонкина, Т.А. Соплимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном в воде и в водно-диметилформамидной среде // Т.А. Желонкина, М.А. Нефедова, В.Ф. Куренков // Материалы конференции «Пластмассы со специальными свойствами: технологии и применение». – Санкт-Петербург. – 2004. – С.63-64.
17. Желонкина, Т.А. Особенности сополимеризации Na-соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N-винилпирролидоном в концентрированных растворах / Т.А. Желонкина, Г.А. Бокарева, В.Ф. Куренков // Сборник научных трудов молодых ученых и специалистов: Тез.докл. – Чебоксары. – 2004. – С.168-169.
18. Желонкина, Т.А. Соплимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном в воде и водно-этанольной среде / Т.А. Желонкина, А.Н. Мещерякова, В.Ф. Куренков //

Материалы XI Международной конференции «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС». – Казань. – 2005. – С.30.

19. Желонкина, Т.А. Влияние ионной силы раствора на сополимеризацию Na-соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N-винилпирролидоном / Т.А. Желонкина, С.В. Верхоглядова, В.Ф. Куренков // IV Конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах»: Тез.докл. – Санкт-Петербург. – 2008. – С.44.
20. Желонкина, Т.А. Сополимеризация Na-соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с N-винилпирролидоном в водно-спиртовых средах / Т.А. Желонкина, В.Ф. Куренков // Материалы III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия». – Ярославль. – 2008. – С.53.

Соискатель



Т.А.Желонкина

Заказ № 337

Тираж 80 экз.

10